

4

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-162114

(43)Date of publication of application : 21.06.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 06-329643

(71)Applicant : KAAGEO P-SHINGU RES LAB:KK

(22)Date of filing : 02.12.1994

(72)Inventor : IGUCHI TAKAAKI

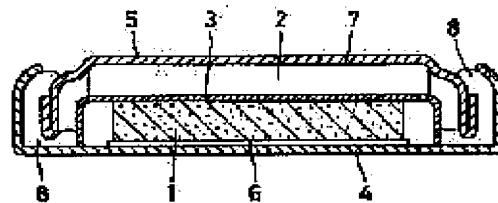
KUWANA KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery capable of restraining increase in the contact resistance between a positive electrode active material and conductive agent caused by charge/discharge operation of a battery and having an improved cycle characteristic without decrease in capacity.

CONSTITUTION: A positive electrode active material used for a positive electrode 1 of lithium secondary battery is composed of composite powder in which $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ layer is formed on the surface of $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ powder, where M is one or two kind or more of elements selected from transition metal elements such as Cr, Fe, Co, Ni.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-162114

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平6-329643

(22)出願日

平成6年(1994)12月2日

(71)出願人

592132741

株式会社カージオペーシングリサーチ・ラボラトリー

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

(72)発明者

井口 隆明

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

株式会社カージオペーシングリサーチ・ラボラトリー内

(72)発明者

桑名 宏二

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

株式会社カージオペーシングリサーチ・ラボラトリー内

(74)代理人

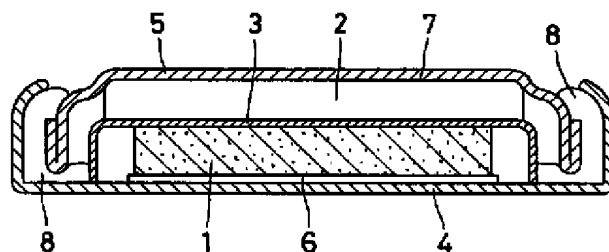
弁理士 和田 昭

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 電池の充放電に伴う正極活物質と導電剤との接触抵抗の増大を抑制でき、且つ容量を低下させることなくサイクル特性を向上させたリチウム二次電池を提供する。

【構成】 リチウム二次電池の正極1に用いる正極活物質を、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 粉末の表面に $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_2$ （ここではMはCr, Fe, Co, Niなどの遷移金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素である）層が形成された複合体粉末で構成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質が $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ と Li_aMbO_2 （ここでMはCr, Fe, Co, Niなどの遷移金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素である）との複合体粉末からなるリチウム二次電池。

【請求項2】 前記複合体粉末は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここでx, yはそれぞれ $0 < x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.30$ である）粉末の表面に Li_aMbO_2 （ここでa, bはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$, $0.85 \leq b \leq 1.30$ である）層が形成してなるものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極活物質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、リチウム二次電池の正極活物質として高エネルギー密度化の観点から一般式 LiAO_2 で表すことのできるリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物などの層状化合物や、 LiMn_2O_4 および LiMnO_2 を含む一連のリチウムマンガン酸化物が正極材料として使用されている。

【0003】 しかし、リチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物は、その主要元素であるコバルトが高価で且つ資源的な問題があったり、リチウムニッケル酸化物は合成方法の困難さから材料のコストメリットがないなどの問題があり、低コスト化への要望からマンガン酸化物系の開発が強く要求されている。

【0004】 しかし、一般的な LiMnO_2 および LiMn_2O_4 を含む一連のリチウムマンガン複合酸化物は、電子抵抗が大きいことや、充放電に伴う粒子の膨脹収縮による粒子破壊から電子伝導を担う導電剤との接触が不十分となることなどの問題から十分な電子伝導を確保する必要があり、電極構成において導電剤量および導電剤の種類に規制が生じるためエネルギー密度が低下する。あるいは充放電の繰り返しに伴い結晶格子の歪みや、粒子破壊による粒子間での電子伝導およびリチウムイオンの拡散が遮断される部位が生じるなどの要因で、サイクル特性も良くないという問題があった。

【0005】 これらの問題に対する方策として $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 中のマンガンを他元素により置換することにより、活物質自身の電子伝導性および充放電に伴う粒子歪みの低減を試みる検討が盛んに行われており、実際に活物質自身の性能向上に効果があることが知られている（特開平4-141954号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、例えばスピネル構造を有する LiMn_2O_4 はマンガンの一部を他元素に置換することによりサイクル特性が向上するが、一方

2

では粒子の電子抵抗が十分に低減できないことで正極電極中の導電剤が多量に必要なことになる。あるいは他元素置換することによりスピネル構造において4V付近の電位で充放電に関与する価数変化を行う元素種がないため、その分充放電反応に関与しないリチウムイオンが生じ、逆効果として容量が低下するなどといった問題が依然残されている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の問題点を解決する手段として本発明は、リチウム二次電池の正極活物質を $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ と Li_aMbO_2 （ここでMはCr, Fe, Co, Niなどの遷移金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素である）との複合体粉末で構成したものである。

【0008】 前記複合体粉末は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここでx, yはそれぞれ $0 < x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.30$ である）粉末の表面に Li_aMbO_2 （ここでa, bはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$, $0.85 \leq b \leq 1.30$ である）層が形成されたものである。

【0009】 上記正極活物質中、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ のx, y値は $0 < x \leq 1.15$, $0.85 \leq y \leq 1.30$ の範囲であり、一連のリチウムマンガン複合酸化物に対して有効であり、また、 Li_aMbO_2 中の他元素Mは4V付近の電位で充放電反応に関与するCr, Fe, Co, Niのリチウム複合酸化物が良く、特に LiCoO_2 , LiNiO_2 が良い。

【0010】 本発明の複合体粉末を得るためには、例えばスピネル構造を有する LiMn_2O_4 粒子の表面に LiCoO_2 層を有する複合体を例にとると、一般的な方法（例えば炭酸リチウム Li_2CO_3 と三酸化ニマンガン Mn_2O_3 をモル比 $1+x:2$ で混合し、 800°C 程度で焼成する）で合成された $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を用い、これを粉碎した粉体をxモルのコバルトを含有する硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中に分散させ十分攪拌した後、水を蒸発させる。この粉末を $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温で再度焼成することにより LiMn_2O_4 結晶構造中にコバルトが拡散することなく LiMn_2O_4 粒子表面に LiCoO_2 の表面層を形成することができる。

【0011】

【作用】 本発明による正極活物質を使用したりチウム二次電池は、一連のリチウムマンガン複合酸化物、あるいはリチウムマンガン複合酸化物中マンガンの一部を異種元素置換した正極活物質を使用したものに比較して、粒子表面が Li_aMbO_2 で被覆されており、電子伝導性が良好で、且つ電池の充放電に伴う粒子の膨脹収縮による粒子破壊が抑制されることや、表面層を形成している LiCoO_2 などが電池の反応に寄与するため他元素で置換したものと比較して容量の低下が起こらないため著しく電池の性能が向上する。

【0012】

【実施例】以下、本発明をスピネル構造 LiMn_2O_4 を例にとり、複合元素としてコバルトを使用した実施例に基づいて説明する。

【0013】実施例1

炭酸リチウム Li_2CO_3 と三酸化ニマンガン Mn_2O_3 を $\text{Li}:\text{Mn}=1.0+x:2.0$ のモル比となるよう混合し、 800°C で熱処理することにより合成した $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を x モルのコバルトを有するコバルト塩水溶液に拡散し十分攪拌し、水を蒸発させた後、粒子を $300\sim400^\circ\text{C}$ 程度の比較的低温で再度焼成することにより $\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{LiCoO}_2$ 複合体粉末を得た。

【0014】上記の方法で得られた複合体粉末を正極活物質に使用し、図1の断面図で示すコイン型リチウム二次電池を作製した。

【0015】まず、正極1は、上記正極活物質粉末を使用し、これに導電剤としてアセチレンブラック、粘着剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を $80:16:4$ の重量比で混練し、これをローラープレスにより厚み 0.5mm のシート状に成形した後、直径 16mm の円形に打ち抜いたものを正極集電体6を介して正極缶4に圧着して用いた。

【0016】負極2は、厚み 0.3mm のリチウム箔を直径 15mm の円形に打ち抜き、負極集電体7を介して負極缶5に圧着して用いた。

【0017】一方、セパレータ3にはポリプロピレン製微多孔膜を用い、電解液にはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比 $1:1$ ）に LiClO_4 を 1mol/l 溶解したものを使用した。

【0018】上記正極1、負極2、セパレータ3、電解液、および絶縁パッキング8を用いて直径 20mm 、厚さ 1.6mm のコイン型リチウム電池を作製した。この電池をA1とする。

【0019】実施例2

上記実施例1にて合成した正極活物質を使用し、正極電極として正極活物質：導電剤：結着剤の重量比率を $90:6:4$ とした以外は、実施例1と全く同様にして本発明電池A2を作製した。

【0020】比較例1

炭酸リチウム Li_2CO_3 と三酸化ニマンガン Mn_2O_3 を $\text{Li}:\text{Mn}=1.0:2.0$ のモル比となるよう秤量、混合し、 800°C 程度で熱処理することにより LiMn_2O_4 正極活物質を得た。この正極活物質を使用する以外は、実施例1と全く同様にして比較例電池B1を作製した。

【0021】比較例2

比較例1で合成された LiMn_2O_4 正極活物質を使用し、正極電極として正極活物質：導電剤：結着剤の重量比率を $90:6:4$ とした以外は、実施例1と全く同様にして比較例電池B2を作製した。

【0022】比較例3

炭酸リチウム Li_2CO_3 と三酸化ニマンガン Mn_2O_3 および水酸化コバルト $\text{Co}(\text{OH})_2$ を $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}=1.0:1.9:0.1$ のモル比となるよう秤量、混合し、 800°C 程度で熱処理することにより $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 正極活物質を得た。この正極活物質を使用する以外は、実施例1と全く同様にして比較例電池B3を作製した。

【0023】比較例4

比較例3で合成された $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 正極活物質を使用し、正極活物質：導電剤：結着剤の重量比率を $90:6:4$ とした以外は、実施例1と全く同様にして比較例電池B4を作製した。

【0024】この様にして作製した電池A1、A2、B1、B2、B3、B4についての容量-サイクル特性を図2、3示す。

【0025】図2から本発明電池A1は比較例電池B1、B3に比較して初期容量が高く、サイクル特性が向上していることが分かる。

【0026】また、図3から本発明電池A2は比較例電池B2、B4に比較してサイクル初期からの容量低下は観測されず、サイクル特性は良好であることが分かる。

【0027】図2から LiMn_2O_4 中のマンガンの一部をコバルトで置換することにより、サイクル特性が向上していることが明らかであるが、初期容量がコバルトによる置換量により低下していることが分かる。一方、本発明にあるように LiMn_2O_4 の粒子表面を LiCoO_2 層で被覆した $\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{LiCoO}_2$ 複合酸化物は、初期容量を低下させることなくサイクル特性を向上することができる。このことは、 LiMn_2O_4 粒子表面に被覆された LiCoO_2 が電池の充放電反応に関与する為であると推察される。

【0028】また、図3から本発明の正極活物質は、正極電極中の導電剤の重量分率が実用電池に近いレベルにおいて容量-サイクル特性が良好であり、 LiMn_2O_4 やマンガンをコバルトで一部置換した $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ の比較電池B2、B4と比較すると明らかである。このことは、 LiMn_2O_4 の粒子表面を LiCoO_2 で被膜しているため、 LiMn_2O_4 の本質にあるような導電剤との接触抵抗が低減されたためと考えられる。また、粒子表面を被覆した LiCoO_2 中を電子がスムーズに流れると考えられ、よって活物質粒子の電気化学的反応が速やかに行われるものと推測される。

【0029】以上、本発明についてスピネル構造を有する LiMn_2O_4 を例にとり、複合元素としてコバルトを使用し説明したが、本発明は $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （ここで x, y はそれぞれ $0 < x \leq 1.15, 0.85 \leq y \leq 1.30$ である）で表わすことができる一連のリチウムマンガン複合酸化物に対して有効であり、さらに複合元素としてはCr、Fe、Niなどの遷移金属元素に対しても有効である。

【0030】

【発明の効果】本発明の電池において、正極活物質であるリチウムマンガン複合酸化物の粒子表面に Li_2MnO_2 層が形成されているため、電池の充放電に伴う正極活物質と導電剤との接触抵抗の増大を抑制でき、且つ容量を低下させることなくサイクル特性を向上させることが可能となり、全体として電池のエネルギー密度を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例電池に係るコイン型リチウム二次電池の断面図である。

【図2】実施例A1、比較例B1、B3電池の容量-サイ

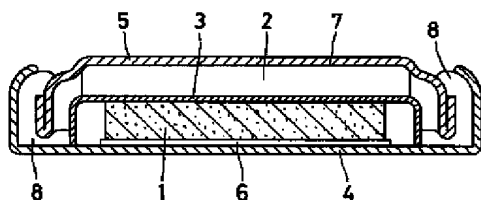
クル特性を示す図である。

【図3】実施例A2、比較例B2、B4電池の容量-サイクル特性を示す図である。

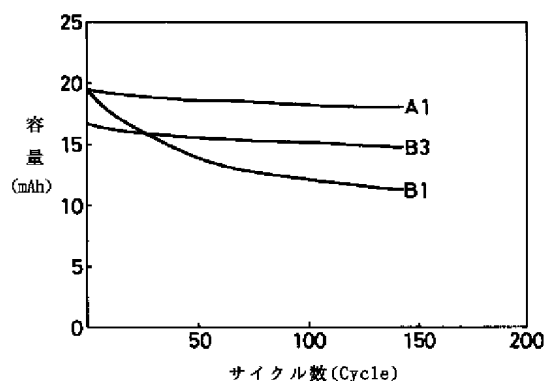
【符号の説明】

- | | |
|---|---------|
| 1 | 正極 |
| 2 | 負極 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 正極缶 |
| 5 | 負極缶 |
| 6 | 正極集電体 |
| 7 | 負極集電体 |
| 8 | 絶縁パッキング |

【図1】



【図2】



【図3】

